

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PCT/JP00/01469

09/674978  
10.04.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

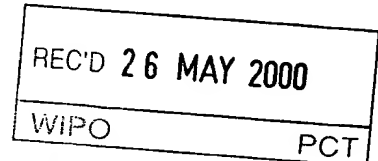
JP00/01469

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 3月10日



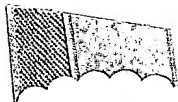
出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第063099号

出 願 人  
Applicant(s):

住友特殊金属株式会社

EKU



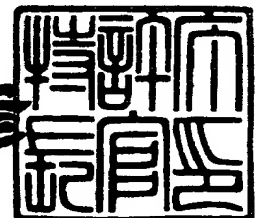
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3034898

【書類名】 特許願

【整理番号】 30P99009

【提出日】 平成11年 3月10日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01L 35/14  
C10B 33/06

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 貞富 信裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 山下 治

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代表者】 岡本 雄二

【代理人】

【識別番号】 100073900

【住所又は居所】 東京都中央区銀座3丁目3番12号 銀座ビル

【弁理士】

---

【氏名又は名称】 押田 良久

【電話番号】 03-3561-0274

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055918

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710264

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換材料とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板又は膜上に、Si層又はSiが主体となるSiリッチ層と、SiをP型半導体又はN型半導体となすための単独又は複数の添加元素が主体となる添加元素リッチ層とが積層されて形成された積層体からなり、全体組成が前記添加元素を0.001原子%～20原子%含有するSiからなる熱電変換材料。

【請求項2】 請求項1において、積層体に熱処理が施された熱電変換材料。

【請求項3】 請求項1において、P型半導体となすための添加元素(添加元素 $\alpha$ という)とN型半導体となすための添加元素(添加元素 $\beta$ という)を、各群より少なくとも1種ずつ総量で0.002原子%～20原子%含有し、添加元素 $\alpha$ または $\beta$ の総量が相対する添加元素 $\beta$ または $\alpha$ のそれを超えてP型半導体又はN型半導体となすために必要量だけ含有した熱電変換材料。

【請求項4】 請求項1において、P型半導体となすための添加元素(添加元素 $\alpha$ )は、添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、遷移金属元素 $M_1$ ( $M_1$ :Y,Mo,Zr)の各群から選択する1種又は2種以上であり、N型半導体となすための添加元素(添加元素 $\beta$ )は、添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,0,S,Se,Te)、遷移金属元素 $M_2$ ( $M_2$ :Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素RE(RE:La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群から選択する1種又は2種以上である熱電変換材料。

【請求項5】 請求項1において、3-5族化合物半導体あるいは2-6族化合物半導体を1～10原子%、さらに添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)または添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,0,S,Se,Te)の少なくとも1種を1～10原子%含有した熱電変換材料。

【請求項6】 請求項1において、Ge,C,Snの少なくとも1種を0.1～5原子%と、添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)または添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,0,S,Se,Te)の各添加元素群から単独又は複合して含有した熱電変換材料。

【請求項7】 基板又は膜上に、Si層又はSiが主体となるSiリッチ層と、Si

をP型半導体又はN型半導体となすための単独又は複数の添加元素が主体となる添加元素リッチ層とを積層し、形成した積層体の全体組成を前記添加元素が0.001原子%～20原子%含有するSi系材料となす熱電変換材料の製造方法。

【請求項8】 請求項1において、積層後の積層体に熱処理を施す熱電変換材料の製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

### 【発明の属する技術分野】

この発明は、Siに種々の添加元素を20原子%以下含有させた新規な熱電変換材料に関し、シリコンやガラスなどの所要基板上に、Siが主なSiリッチ層と添加元素が主な添加元素リッチ層を成膜、積層し、さらに熱処理を加えて、積層方向及び/又は各層にSiリッチ相の粒界に添加元素のリッチ相を分散させた組織を生成することにより、ゼーベック係数が極めて大きくかつ熱伝導率が小さくなり、熱電変換効率を著しく高め、資源的に豊富なSiが主体で環境汚染が極めて少ないことを特徴とする薄膜状の多結晶Si系熱電変換材料に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

熱電変換素子は、最近の産業界において要求の高い熱エネルギーの有効利用の観点から実用化が期待されているデバイスであり、例えば、廃熱を利用して電気エネルギーに変換するシステムや、屋外で簡単に電気を得るための小型携帯用発電装置、ガス機器の炎センサー等、非常に広範囲の用途が検討されている。

## 【0003】

この熱エネルギーから電気エネルギーへの変換効率は、性能指数 $ZT$ の関数であり、 $ZT$ が高いほど高くなる。この性能指数 $ZT$ は(1)式のように表されている。

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa \quad (1) \text{式}$$

ここで、 $\alpha$ は熱電材料のゼーベック係数、 $\sigma$ は電気伝導率、 $\kappa$ は熱伝導率、そして $T$ は熱電素子の高温側( $T_H$ )と低温側( $T_L$ )の平均値で表した絶対温度である。

## 【0004】

今までに知られている熱電変換材料である $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{SiGe}$ 等のケイ化物は資源的

に豊富であるが、前者は性能指数(ZT)は0.2以下でその変換効率が低くかつ使用温度範囲が非常に狭く、後者は資源的に乏しいGeの含有量が20～30at%程度でなければ熱伝導の低下は見られず、またSiとGeは全律固溶の液相線と固相線の幅広い状態をもち、溶解やZL法(Zone-Leveling)では組成を均一に作製するのが困難で工業化し難い等の理由から汎用されるには至っていない。

【0005】

現在、最も高い性能指数を示すスクッテルライト型結晶構造を有する $\text{IrSb}_3$ を初め、BiTe、PbTe等のカルコゲン系化合物は高効率の熱電変換能力を有することが知られているが、地球環境保全の観点からみれば、これらの重金属系元素の使用は今後規制されていくことが予想される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

一方、Siは高いゼーベック係数を有する反面、熱伝導率が非常に高いために、高効率の熱電材料には適していないと考えられ、その熱電特性の研究はキャリア濃度 $10^{18}(\text{M/m}^3)$ 以下のSiに限られていた。

【0007】

ところが、発明者らは、Si単体に各種元素を添加すること、例えば、Siに微量の3族あるいは5族元素と少量のGeを複合添加することにより、熱伝導率を下げる事が可能で、従来から知られるSi-Ge系、Fe-Si系に比べ、ゼーベック係数が同等以上、あるいは所定のキャリア濃度で極めて高くなることを知見し、Si単体が有する本質的な長所を損ねることなく、熱電変換材料として大きな性能指数を示し高性能化できることを知見した。

【0008】

また、発明者らは、Siに種々元素を添加してP型半導体とN型半導体を作製し、その添加量と熱電特性の関係を調査検討した結果、添加量つまりキャリア濃度が $10^{18}(\text{M/m}^3)$ まではキャリアの増加と共にゼーベック係数は低下するが、 $10^{18} \sim 10^{19}(\text{M/m}^3)$ にかけて極大値を持つことを知見した。

【0009】

この発明は、発明者らが知見したこの新規なSi系熱電変換材料が有する高いゼ



ーベック係数を有し、電気伝導度を損なうことなく、容易に製造できる構成や集積回路の製造方法と同方法で容易に製造できる構成からなる多結晶Si系熱電変換材料とその製造方法の提供を目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、種々の添加元素を添加したSi系熱電変換材料において、高いゼーベック係数が得られる機構について鋭意調査したところ、この新規なSi系材料は、図3に示すごとくSiが主体となるSiリッチ相の粒界に当該添加元素のリッチ相が形成された組織を有することを知見した。

【0011】

さらに発明者らは、結晶組織の検討を加えたところ、ゼーベック係数が高くなるのは、結晶粒界に添加元素を凝集させ、そこでキャリアーの伝導を大きくし、結晶粒内のSiリッチ相で高いゼーベック係数が得られることを知見し、ゼーベック係数を高く保ち、熱伝導率を低下させる方法として、成分系以外に結晶組織の制御を検討したところ、Siリッチ相と添加元素リッチ相を溶解、凝固時の冷却速度を制御することによって、これらの相が材料内に所要配置で分散した組織が得られることを知見した。

【0012】

そこで発明者らは、かかる組織、構造を有するSi系熱電変換材料を簡単に実現できる構成や製造方法について鋭意検討した結果、SiまたはSiが主体となるSiリッチ層と添加元素リッチ層とを例えば交互に成膜、積層し、その後熱処理を加えることにより、積層厚み方向にあるいは各層毎に図3と同等の組織が得られること、また、Siと所要添加元素とのSiリッチ層、所要添加元素が主体でSiも含有する添加元素リッチ層とを交互に成膜、積層することにより、溶解、凝固時の冷却速度を制御して得た組織と同等構成が得られ、前記の高い性能指数を有する材料が基板に成膜するだけの簡単な方法で得られることを知見し、この発明を完成した。

【0013】

【発明の実施の形態】

この発明による熱電変換材料の特徴である、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織について説明すると、例えば、アーク溶解により $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (at%) 溶湯を作製し、その溶解後の冷却を急冷として作製すると、図2の模式図に示すごとく、Siのみまたは添加元素を含むがほとんどがSiであり、Siが主体となるSiリッチ相と、このSiリッチ相の粒界に添加元素が偏析した添加元素リッチ相とが形成された組織が得られる。

## 【0014】

また、Geに代えてPやBの添加元素の結晶粒界への析出とn型とp型Siのキャリア濃度との関係を調査したところ、添加量とキャリア濃度との相関は一致して増加することを確認し、Siリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織によって、結晶粒界に添加元素を凝集させ、そこでキャリアの伝導を大きくし、結晶粒内のSiリッチ相で高いゼーベック係数が得られることを確認した。

。

## 【0015】

さらに、このSi系熱電変換材料の熱伝導率は、キャリア濃度を増加させるに従って小さくなることを確認した。これは結晶中の添加元素による不純物の局在フォノンの散乱により $\kappa_{ph}$ が低下したためであると考えられる。

## 【0016】

この発明による熱電変換材料は、単結晶や多結晶シリコン基板、ガラスやセラミックス基板、樹脂基板など、あるいは樹脂膜、他の成膜上など、例えば熱電変換素子を形成するのに利用できる公知のいずれの基板、膜も使用でき、かかる基板、膜にSi層又はSiが主体となるSiリッチ層と、SiをP型半導体又はN型半導体となすための単独又は複数の添加元素が主体となる添加元素リッチ層とが積層された構成、すなわち、基板上にSi層又はSiリッチ層と添加元素リッチ層との積層体が形成された構成を特徴としている。

## 【0017】

例えば、図1Aに示す構成例は、結晶面が(111)または(100)の単結晶シリコン基板上に、まず添加元素リッチ層としてGe+Pの薄膜層を所要厚みに成膜し、次にSiリッチ層としてSiのみの薄膜層を所要厚みに成膜し、さらに上記のGe+Pの薄膜層

とSiの薄膜層とを交互に積層してある。

【0018】

積層後に、例えば真空中で873K、1時間の熱処理を施すと、図1Bに示すごとく、各薄膜層間で拡散が生じ、Siが拡散してきたGe+P+ $\Delta$ Siの薄膜層と、GeとPが拡散してきたSi+ $\Delta$ P+ $\Delta$ Geの薄膜層が交互に積層された積層体ができる。図1AでSiリッチ層がSi+P薄膜層の場合は、熱処理後はSi+P層がSi+ $\Delta$ Ge+Pの薄膜層となる。

【0019】

また、図2に示すごとく、添加元素リッチ層としてGeとPが主体でSiも含むGe+P+Siの薄膜層を所要厚みに成膜し、次にSiリッチ層としてSi+Geの薄膜層を所要厚みに成膜し、さらに上記のGe+P+Siの薄膜層とSi+Geの薄膜層とを交互に積層することにより、図1Bの熱処理後の積層状態を実現することが可能である。

【0020】

単結晶シリコン基板上に成膜、積層された図1Bまたは図2に示す積層体は、その厚み方向、すなわち積層方向に図3に示すSiが主体となるSiリッチ相と、このSiリッチ相の粒界に添加元素が偏析した添加元素リッチ相とが形成された組織を具現化したことと同等であり、拡散熱処理した場合には各薄膜層平面で見ても類似した組織が形成されており、この積層体は、所要量のGeとPを含有するSi系溶湯を急冷して得た図3と同等の組織を有した熱電変換材料となる。

【0021】

従って、上述のSi層又はSiリッチ層と添加元素リッチ層の各厚みやその積層厚み比は、目的とするSi系熱電変換材料の組成に応じて、これらが適宜分散するようにSiリッチ層と添加元素リッチ層の各組成や厚みを選定する必要があり、Siリッチ層と添加元素リッチ層の各組成を積層毎に変化させたり、積層パターンを上記の単なる交互でない種々のパターンや種々の組成の組合せとするなど、少なくとも図3に示す組織を積層方向に具現化できれば、いずれの積層手段も採用可能である。

【0022】

上述のごとく基板上に成膜、積層された熱電変換材料は、この積層体全体で後

述の組成となるように適宜選定されており、また積層方向に図3に示す組織を形成してあるため、目的とする熱電変換素子の温度勾配方向が上記の積層方向となるように、当該Si系熱電変換材料によるP型半導体、S型半導体、電極膜などを適宜のパターンで成膜、積層することにより、容易に熱電変換素子を得ることができる。

## 【0023】

成膜、積層方法は、公知の蒸着、スパッタリング、CVDなどの気相成長法、放電プラズマ処理法、添加元素を含有するガスを用いたプラズマ処理法などいずれの成長、成膜方法も採用できる。また、後述するように添加元素はいずれの元素も添加できるため、元素の種類によって採用される手段が選択可能な場合から、限定されるなど種々のケースが想定され、さらに、複合添加する場合の組み合わせる元素によって選定した手段の処理条件も種々異なるため、目的とする組成に応じて上記手段、条件を適宜選定する必要がある。また熱処理方法は、目的とする各層間に拡散を生じる条件であれば、いずれの温度条件、雰囲気、加熱方法も採用可能である。

## 【0024】

この発明による熱電変換材料は、ダイヤモンド型結晶構造を有する多結晶Si半導体中に各種不純物を添加してキャリアー濃度を調整することにより、Si単体が有する本来的な長所を損ねることなく、電気抵抗を下げゼーベック係数を向上させて、性能指数を飛躍的に高めたP型半導体とN型半導体の高効率のSi系熱電変換材料である。

## 【0025】

ここで、熱電変換材料の用途を考慮すると、熱源、使用箇所や形態、扱う電流、電圧の大小などの用途に応じて異なる条件によって、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率などの特性のいずれかに重きを置く必要が生じるが、この発明の熱電変換材料は、選択元素の添加量によりキャリアー濃度を選定できる。

## 【0026】

例えば、前述の添加元素 $\alpha$ の元素を単独又は複合して0.001原子%～0.5原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{20} (\text{M}/\text{m}^3)$ であるP型半導体を得られ、また、

添加元素  $\alpha$  を0.5原子%～5.0原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ であるP型半導体が得られる。

## 【0027】

同様に、前述の添加元素  $\beta$  の元素を単独又は複合して0.001原子%～0.5原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{20} (\text{M}/\text{m}^3)$ であるN型半導体を得られ、また、添加元素  $\beta$  を0.5原子%～10原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ であるN型半導体を得られる。

## 【0028】

前述の添加元素  $\alpha$  あるいは添加元素  $\beta$  の元素を含有させて、キャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ となるように0.5～5.0原子%添加したとき、高効率な熱電変換素子を得られ、優れた熱電変換効率を有するが、その熱伝導率が室温で $50 \sim 150 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 程度であり、熱伝導率を低下させることができれば、さらに性能指数ZTを向上させることが期待できる。

## 【0029】

一般に、固体の熱伝導率はフォノンによる伝導とキャリアーによる伝導との和で与えられる。Si系半導体の熱電変換材料の場合、キャリアー濃度が小さいため、フォノンによる伝導が支配的となる。よって、熱伝導率を下げるためにはフォノンの吸収または散乱を大きくしてやる必要がある。フォノンの吸収または散乱を大きくするためには、結晶粒径や結晶構造の規則性を乱してやることが効果的である。

## 【0030】

そこで、Siへの添加元素について種々検討した結果、Siに、3族元素と5族元素の各々を少なくとも1種ずつ添加して、キャリアー濃度を $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ に制御することにより、Si中のキャリアー濃度を変えずに結晶構造を乱してやることが可能で、熱伝導率を30～90%低下させ、室温で $150 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下にすることができ、高効率な熱電変換材料が得られることを知見した。

## 【0031】

また、上記構成の熱電変換材料において、3族元素を5族元素より0.3～5原子%多く含有させるとP型半導体を得られ、5族元素を3族元素より0.3～5原子%多く含

有させるとN型半導体が得られる。

【0032】

さらに、3族元素と5族元素以外で熱伝導率の低下が達成できるか検討したところ、Siに、3-5族化合物半導体あるいは2-6族化合物半導体を添加して、さらに3族元素または5族元素の少なくとも1種を添加し、キャリア濃度を $10^{19} \sim 10^{21}$  ( $M/m^3$ )に制御することにより、Si中のキャリア濃度を変えずに結晶構造を乱してやることが可能で、熱伝導率が室温で $150 W/m \cdot K$ 以下にすることができ、高効率な熱電変換材料が得られる。

【0033】

また、Siへの他の添加元素について種々検討した結果、SiにGe,C,Snの4族元素を0.1~5原子%含有し、Siの元素の一部を原子量の異なる4族元素に置換させてやることにより、結晶中のフォノンの散乱が大きくなり、半導体の熱伝導率を20~90%低下させ、室温で $150 W/m \cdot K$ 以下にすることが可能であること、さらに3族元素を0.1~5.0原子%含有させてP型半導体となした熱電変換材料、さらに5族元素を0.1~10原子%含有させてN型半導体となした熱電変換材料が得られる。

【0034】

この発明の熱電変換材料において、以上の3族元素や5族元素以外の元素で、同様にSiに添加可能であるかを調査したところ、P型、N型半導体になるものであれば、特に制限されるものはないが、あまりイオン半径の異なる元素を添加すると、ほとんどが粒界相に析出してしまうので、イオン半径はSiのそれに比較的近い元素が好ましく、P型半導体となすための添加元素 $\alpha$ として、また、N型半導体となすための添加元素 $\beta$ として、以下のグループの元素の単独又は複合添加が特に有効であることを確認した。

【0035】

添加元素 $\alpha$ としては、添加元素A(Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Zn,Cd,Hg,B,Al,Ga,In,Tl)、遷移金属元素 $M_1$  ( $M_1$ :Y,Mo,Zr)の各群であり、添加元素 $\beta$ としては、添加元素B(N,P,As,Sb,Bi,O,S,Se,Te)、遷移金属元素 $M_2$  ( $M_2$ :Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Nb,Ru,Rh,Pd,Ag,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素RE(RE:La,Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Yb,Lu)の各群がある。

【0036】

またさらに、P型半導体となすための添加元素 $\alpha$ とN型半導体となすための添加元素 $\beta$ を、各群より少なくとも1種ずつ総量で0.002原子%~20原子%含有し、例えば、P型半導体を得るには、添加元素 $\alpha$ の総量が添加元素 $\beta$ のそれを超えてP型半導体となるのに必要量だけ含有すれば、各群の組合せは任意に選定できる。

【0037】

【実施例】

実施例1

Si(111)ウェーハを $10^{-6}$ Torrの真空チャンバー内に挿入し、電子ビーム加熱にて表1に示す元素をA層とB層としてそれぞれ表1に示す厚みで交互に50回成膜、積層させた。

【0038】

得られたSiウェーハ上の試料を $5 \times 15$ mm、 $10 \times 10$ mm、外径10mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリア濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率をSiウェーハと共に測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数( $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ )を表2に示す。

【0039】

ゼーベック係数は、昇温しながら高温部と低温部の温度差を約6Kになるように設定し、試料の熱起電力をデジタルマルチメーターで測定した後、温度差で割った値として求めた。また、ホール係数の測定は、交流法により行い、キャリア濃度と同時に四端子法により電気抵抗を測定した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により測定を行った。

【0040】

実施例2

Si(111)ウェーハ基板を $10^{-2}$ Torrの真空チャンバー内に挿入し、スパッタにて表3に示す元素をA層とB層としてそれぞれ表1に示す厚みで交互に50回成膜、積層させた。

【0041】

得られたSiウェーハ上の試料を $5 \times 15$ mm、 $10 \times 10$ mm、外径10mmの形状に切断加

工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリア濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率をSiウェーハと共に測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数( $ZT=S^2T/\rho\kappa$ )を表4に示す。

【0042】

【表1】

No.	A層の組成	A層膜厚(nm)	B層の組成	B層膜厚(nm)	周期(回)	熱処理温度(K)	熱処理時間(h)
1	Si	20	B	1	50	873	1
2	Si	50	B	3	50	873	1
3	Si	50	Al	3	50	873	1
4	Si	20	Ge <sub>0.9</sub> B <sub>0.1</sub>	1	50	873	1
5	Si	50	Ge <sub>0.9</sub> B <sub>0.1</sub>	3	50	873	1
6	Si	50	Ge <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub>	3	50	873	1
7	Si	20	P	2	50	873	1
8	Si	50	P	5	50	873	1
9	Si	50	As	5	50	873	1
10	Si	20	Ge <sub>0.8</sub> P <sub>0.2</sub>	2	50	873	1
11	Si	50	Ge <sub>0.8</sub> P <sub>0.2</sub>	5	50	873	1
12	Si	50	Ge <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>	5	50	873	1

【0043】



【表2】

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ( $\Omega \cdot m$ )	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
1	0.273	1.51	21	0.26
2	0.264	1.47	24	0.22
3	0.241	1.75	29	0.13
4	0.278	1.59	7	0.76
5	0.276	1.49	8	0.70
6	0.295	1.82	8	0.66
7	-0.309	1.62	19	0.34
8	-0.306	1.53	21	0.32
9	-0.300	1.64	28	0.22
10	-0.316	1.57	7	1.00
11	-0.312	1.53	8	0.87
12	-0.334	1.67	8	0.92

【0044】

【表3】

No.	A層の組成	A層膜厚 (nm)	B層の組成	B層膜厚 (nm)	周期 (回)	熱処理 温度(K)	熱処理 時間(h)
21	Si	20	B	1	50	873	1
22	Si	50	B	3	50	873	1
23	Si	50	Al	3	50	873	1
24	Si <sub>0.9</sub> Ge <sub>0.1</sub>	20	B	1	50	873	1
25	Si <sub>0.9</sub> Ge <sub>0.1</sub>	50	B	3	50	873	1
26	Si <sub>0.9</sub> Ge <sub>0.1</sub>	50	Ga	3	50	873	1
27	Si	20	P	2	50	873	1
28	Si	50	P	5	50	873	1
29	Si	50	As	5	50	873	1
30	Si <sub>0.9</sub> Ge <sub>0.1</sub>	20	P	2	50	873	1
31	Si <sub>0.9</sub> Ge <sub>0.1</sub>	50	P	5	50	873	1
32	Si <sub>0.9</sub> Ge <sub>0.1</sub>	50	Sb	5	50	873	1

【0045】

【表4】

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ( $\Omega \cdot m$ )	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
21	0.269	1.41	23	0.25
22	0.261	1.37	25	0.22
23	0.237	1.64	30	0.13
24	0.272	1.49	8	0.68
25	0.270	1.40	9	0.64
26	0.290	1.72	9	0.60
27	-0.301	1.52	21	0.31
28	-0.299	1.43	23	0.30
29	-0.294	1.54	29	0.21
30	-0.311	1.47	8	0.90
31	-0.306	1.43	9	0.80
32	-0.328	1.57	9	0.84

【0046】

【発明の効果】

この発明による熱電変換材料は、主体のSiが地球環境、地球資源さらに安全性の点からも優れており、しかも比重が小さく軽いために自動車用の熱電変換素子として非常に好都合であり、またSiは耐食性に優れているために、表面処理等が不要であるという利点がある。

【0047】

この発明による熱電変換材料は、Siを主体に用いることから、高価なGeを多量

に含んだSi-Ge系材料よりも安価であり、Fe-Si系よりも高い性能指数が得られる。さらに、この発明に用いるSiは、半導体デバイス用に比べてはるかに純度が低いために原料は比較的安価に入手でき、単に成膜、積層する簡単な方法で生産でき、生産性が良く品質が安定した安価な熱電変換材料が得られる。

【0048】

この発明による熱電変換材料は、キャリアー濃度の大きいところでゼーベック係数が大きく、電気抵抗も小さいSiの特徴を活かし、且つ熱伝導率の大きい欠点を大幅に低下させて、性能指数の大きな材料を得るのに有効な方法である。また、添加元素の種類や量によりその物性値を制御できる利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この発明による熱電変換材料の積層状態を示す説明図であり、Aは積層後、Bは熱処理後の状態を示す。

【図2】

この発明による熱電変換材料の他の積層状態を示す説明図である。

【図3】

この発明による熱電変換材料の結晶組織を示す模式説明図である。

【書類名】 図面

【図1】

A

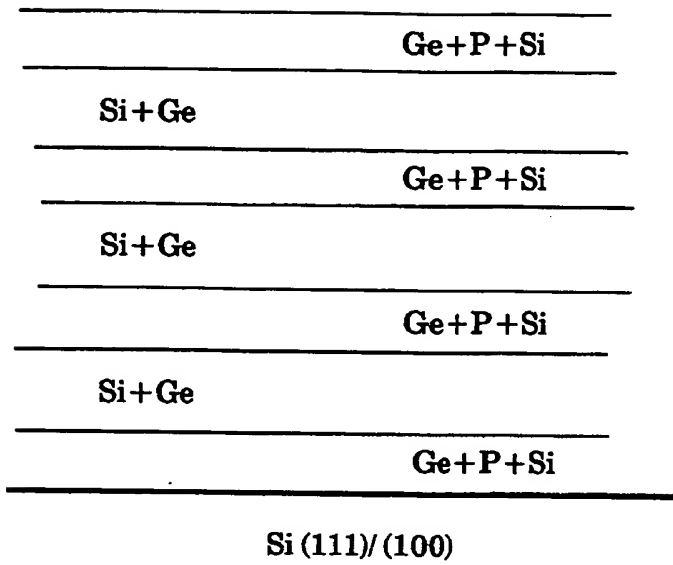
	Ge + P
Si	
	Ge + P
Si	
	Ge + P
Si	
	Ge + P
Si (111)/ (100)	

B

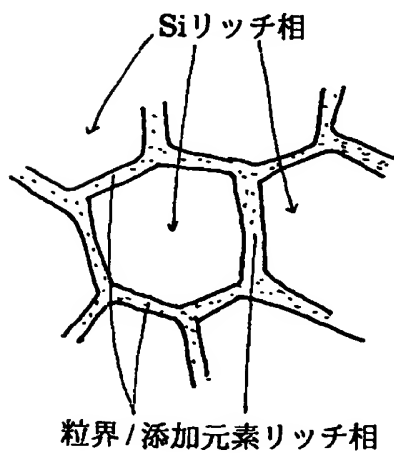
熱処理後

	Ge + P + ΔSi
Si + ΔP + ΔGe	
	Ge + P + ΔSi
Si + ΔP + ΔGe	
	Ge + P + ΔSi
Si + ΔP + ΔGe	
	Ge + P + ΔSi
Si (111)/(100)	

【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Siに種々の添加元素を20原子%以下含有させた新規なSi系熱電変換材料が有する高いゼーベック係数を有し、電気伝導度を損なうことなく、容易に製造できる構成や集積回路の製造方法と同方法で容易に製造できる構成からなる多結晶Si系熱電変換材料とその製造方法の提供。

【解決手段】 シリコンやガラスなどの所要基板上に、Siが主なSiリッチ層と添加元素が主な添加元素リッチ層を成膜、積層し、さらに熱処理を加えて、積層方向及び/又は各層にSiリッチ相の粒界に添加元素のリッチ相を分散させた組織を生成することにより、ゼーベック係数が極めて大きくかつ熱伝導率が小さくなり、熱電変換効率を著しく高め、資源的に豊富なSiが主体で環境汚染が極めて少なく、薄膜状の多結晶Si系熱電変換材料が得られる。

【選択図】 図1

特平11-063099

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号  
氏 名 住友特殊金属株式会社

---